

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-275459

(43)Date of publication of application : 30.09.1994

(51)Int.Cl.

H01G 4/12
H01G 4/12
C01G 25/02
C04B 35/46
C04B 35/49
H01B 3/12

(21)Application number : 05-086680

(71)Applicant : TDK CORP

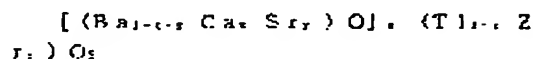
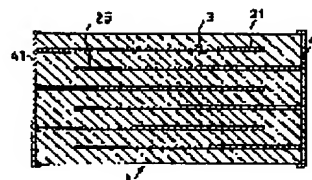
(22)Date of filing : 22.03.1993

(72)Inventor : ARASHI TOMOHIRO
SATO AKIRA
NAKANO YUKIE
NOMURA TAKESHI

(54) LAMINATED CERAMIC CHIP CAPACITOR**(57)Abstract:**

PURPOSE: To allow low temperature sintering while improving an acceleration life by laminating a dielectric material having a dielectric oxide of a specific composition as a main component while containing oxides of Mn, Y, V, W as sub-components and Al₂O₃ as a sintering agent as well as an internal electrode material for performing simultaneous firing.

CONSTITUTION: In a lamination type chip capacitor 1, the internal electrodes 21, 25 and the dielectric layers 3 are by turns laminated while having a pair of external electrodes 41, 45 connected to the respective internal electrodes 21, 25. The internal electrodes 21, 25 are formed of Ni or an Ni alloy. The dielectric layer 3 contain a dielectric oxide of a composition expressed by the formula: [(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O]_m(Ti_{1-z}Zr₂)O₂ (0≤x≤0.25, 0≤y≤0.05, 0.1≤z≤0.3, 1.000≤m≤1.020) as a main component while further containing oxides of Mn, Y, V, W as sub-components and Al₂O₃ 0.005 to 0.3wt.% as a sintering agent.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 11.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3134024

[Date of registration] 24.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-275459

(43)公開日 平成6年(1994)9月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 5 8			
	3 6 4			
C 0 1 G 25/02				
C 0 4 B 35/46		D		
35/49		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-86680

(22)出願日 平成5年(1993)3月22日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 嵐 友宏

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 佐藤 陽

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 中野 幸恵

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層型セラミックチップコンデンサ

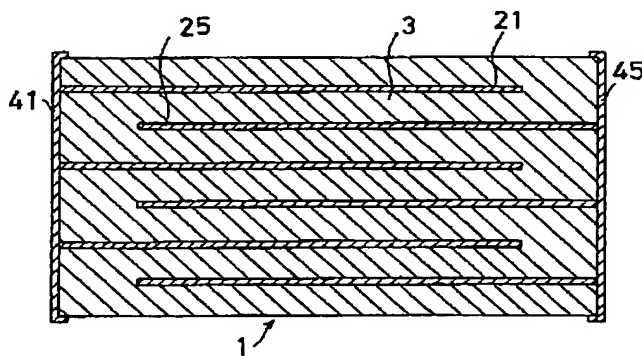
(57)【要約】

【目的】 低温焼成が可能で絶縁抵抗の加速寿命が向上された積層型セラミックチップコンデンサを提供する。

【構成】 内部電極と誘電体層とを有する積層型セラミックチップコンデンサであって、下記式で表される組成の誘電体酸化物を主成分とし、副成分として、Mn、Y、V、Wの酸化物および焼結助剤としてのAl₂O₃を含有した誘電体材料と、NiまたはNi合金の内部電極材料とを積層して焼成したものであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

式 $[(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O]_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_2$

【上記式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.020$ である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内部電極と誘電体層とを有する積層型セラミックチップコンデンサであって、

下記式で表される組成の誘電体酸化物を主成分とし、副成分として、Mnの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(MnO)換算で0.01～0.5重量%、Yの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(Y₂O₃)換算で0.05～0.5重量%、Vの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(V₂O₅)換算で0.005～0.3重量%、Wの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(WO₃)換算で0.005～0.3重量%、および焼結助剤としてのAl₂O₃を0.005～0.5重量%含有した誘電体材料と、NiまたはNi合金の内部電極材料とを積層して同時焼成したものであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

式 $[(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O]_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_2$

【上記式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.020$ である。

【請求項2】 Al₂O₃の含有量が、0.01～0.30重量%以下である請求項1の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項3】 誘電体材料に、更にEuおよびMoの少なくとも1種の酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物換算で、0.3重量%以下添加した請求項1の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項4】 前記誘電体層はグレインと粒界相で構成され、前記誘電体層の断面での粒界相の面積比が2%以下である請求項1ないし3のいずれかの積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項5】 前記粒界相が、Mn、Y、VおよびWの酸化物を含有する酸化物相である請求項4の積層型セラミックチップコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、積層型セラミックチップコンデンサの特に誘電体層の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 積層型セラミックチップコンデンサは通常、内部電極用のペーストと、誘電体層用のペーストとをシート法や印刷法等により積層し、一体同時焼成して製造される。

【0003】 内部電極には一般に、PdやPd合金が用いられているが、Pdは高価であるため、比較的安価なNiやNi合金が使用されつつある。

【0004】 ところで、内部電極をNiやNi合金で形

成する場合は、大気中で焼成を行うと電極が酸化してしまう。

【0005】 このため、一般に、脱バインダ後は、NiとNiOの平衡酸素分圧よりも低い酸素分圧で焼成を行っている。

【0006】 この場合、誘電体材料の緻密化を図るため、通常焼結助剤としてSiO₂が加えられる。

【0007】 また、誘電体層の還元による絶縁抵抗の低下等を防止するため、Mnの添加や、Ca置換等も行われている。

【0008】 しかし、NiやNi合金製の内部電極を有する積層型チップコンデンサは、大気中で焼成して製造されるPd製の内部電極を有する積層型チップコンデンサにくらべ、絶縁抵抗の寿命が圧倒的に短く、信頼性が低いという問題があった。

【0009】 ところがこの問題は、本発明者により提案されたある特定の組成を有する誘電体酸化物を含有し、Y、Gd、Tb、Dy、Zr、V、Mo、Zn、Cd、Ti、SnおよびPの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物から選ばれる1種以上を、特定量添加した誘電体材料と、NiまたはNi合金の内部電極材料とを積層して焼成した積層型セラミックチップコンデンサにより、ほぼ解決することができた(特開平3-133116号公報)。

【0010】 すなわち、このようにY等を添加すれば、従来の無添加のチップコンデンサにくらべ寿命が約2～10倍に増大し、ある程度優れた信頼性が得られることが分かった。

【0011】 本発明の発明者らは、更に進めて、積層型セラミックチップコンデンサにおいて、上記Y等添加のものにくらべ更に寿命を向上させ、より一層信頼性を得、しかもこの高信頼性化により、10μm以下の薄層化を可能とするため、先の出願(特願平4-101788号)において、「内部電極と誘電体層とを有する積層型セラミックチップコンデンサであって、下記式で表される組成の誘電体酸化物を含有し、Mnの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(MnO)換算で0.01～0.5重量%、Yの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(Y₂O₃)換算で0.05～0.5重量%、Vの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(V₂O₅)換算で0.005～0.3重量%、Wの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(WO₃)換算で0.005～0.3重量%添加した誘電体材料と、NiまたはNi合金の内部電極材料とを積層して焼成したものであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

【0012】 式 $[(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O]_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_2$

【上記式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、

0. $1 \leq z \leq 0.3$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.020$ である。」を提案した。

【0013】上記のような組成の誘電体層を備える積層型セラミックチップコンデンサにおいては、 1400°C 未満では緻密化しないという問題があり、そこで従来は、焼結助剤として SiO_2 を用いて上記磁器組成物の低温焼成を可能としていた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のように焼結助剤として SiO_2 を用いた場合には、絶縁抵抗の加速寿命が比較的短いという問題があった。

【0015】そこで、本発明は、低温焼成が可能で、しかも絶縁抵抗の加速寿命が向上された積層型セラミックチップコンデンサを提供することを目的とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

(1) 内部電極と誘電体層とを有する積層型セラミックチップコンデンサであって、下記式で表される組成の誘電体酸化物を主成分とし、副成分として、 Mn の酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(MnO)換算で0.01~0.5重量%、 Y の酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(Y_2O_3)換算で0.05~0.5重量%、 V の酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(V_2O_5)換算で0.005~0.3重量%、 W の酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(WO_3)換算で0.005~0.3重量%、および焼結助剤としての Al_2O_3 を0.005~0.5重量%含有した誘電体材料と、 Ni または Ni 合金の内部電極材料とを積層して同時焼成したものであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

式 $[(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y)\text{O}]_m(\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)\text{O}_2$

【上記式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.020$ である。

(2) Al_2O_3 の含有量が、0.01~0.30重量%以下である上記(1)の積層型セラミックチップコンデンサ。

(3) 誘電体材料に、更に Eu および Mo の少なくとも1種の酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物換算で、0.3重量%以下添加した上記(1)の積層型セラミックチップコンデンサ。

(4) 前記誘電体層はグレインと粒界相で構成され、前記誘電体層の断面での粒界相の面積比が2%以下である上記(1)ないし(3)のいずれかの積層型セラミックチップコンデンサ。

(5) 前記粒界相が、 Mn 、 Y 、 V および W の酸化物を含有する酸化物相である上記(4)の積層型セラミック

チップコンデンサ。

【0017】

【発明の作用・効果】本発明においては、上記組成の誘電体層を有する積層型セラミックチップコンデンサの焼結助剤として Al_2O_3 を用いたことにより、 1250°C ~ 1350°C の低温で焼成することができるとともに、絶縁抵抗の加速寿命も30時間(200°C 、 $\text{DC } 150\text{V}$)以上に向上した。

【0018】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成を詳細に説明する。図1には、本発明の積層型セラミックチップコンデンサの好適例が示される。

【0019】積層型チップコンデンサ1は、内部電極21、25と、誘電体層3とが交互に積層され、各内部電極21、25に接続している1対の外部電極41、45を有するものである。

【0020】本発明では、内部電極21、25は、 Ni または Ni 合金から形成され、この場合、 Ni 合金としては、 Ni を95重量%以上含有する Ni と、 Mn 、 Cr 、 Co 、 Al 等の1種以上との合金であることが好ましい。

【0021】これらは、本発明に従い、十分な寿命や信頼性を得ることができる。

【0022】なお、 Ni または Ni 合金中には、微量成分として、0.1重量%以下の P 等が含有されていてもよい。

【0023】内部電極21、25の厚み等の諸条件は目的や用途に応じ適宜決定をすればよいが、通常厚みは、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度である。

【0024】誘電体層3は、グレインと粒界相で構成されている。

【0025】誘電体層3の材質は、下記式で表わされる組成の誘電体酸化物を含有するものである。この際、 O 量は、下記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。

【0026】式 $[(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y)\text{O}]_m(\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)\text{O}_2$
この場合、 x は $0 \sim 0.25$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.10$ 、 y は $0 \sim 0.05$ 、好ましくは $0 \sim 0.01$ 、 z は $0.1 \sim 0.3$ 、好ましくは $0.15 \sim 0.20$ 、 m は $1.000 \sim 1.020$ 、好ましくは $1.002 \sim 1.015$ である。

【0027】本発明ではさらに、副成分として、マンガンの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物 MnO 換算で0.01~0.5重量%、好ましくは0.1~0.4重量%、より好ましくは0.2~0.4重量%、イットリウムの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物 Y_2O_3 換算で0.05~0.5重量%、好ましくは0.08~0.45重量%、より好ましくは0.2~0.4重量%、バナジウムの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物 V_2O_5 換算で0.005~0.5重量

%、好ましくは0.01~0.1重量%、タングステンの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を酸化物 WO_3 換算で0.005~0.3重量%、好ましくは0.01~0.2重量%、より好ましくは0.01~0.1重量%程度、更には、焼結助剤として Al_2O_3 を0.005~0.5重量%含有する。

【0028】上記焼結助剤としての Al_2O_3 の添加は、好ましくは、0.01~0.3重量%、より好ましくは0.01~0.15重量%がよい。特に、絶縁抵抗の加速寿命の良好な積層型セラミックチップコンデンサが低温焼成により得られるからである。

【0029】また、 Ni 酸化物、 Mg 酸化物、 Co 酸化物、 Hf 酸化物等が0.5重量%程度以下含有されてもよい。

【0030】なお、上記以外の元素の酸化物および上記範囲外の添加量では本発明の効果は実現しない。

【0031】誘電体層3の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。

【0032】また、誘電体層3のグレインの平均粒子径は、1~5 μm 程度であることが好ましい。

【0033】そして、本発明では、誘電体層3を構成するグレイン以外の部分である粒界相の面積比が、誘電体層3の任意の断面にて、2%以下、好ましくは0.5~1.0%程度であることが好ましい。

【0034】前記範囲をこえると寿命が短くなり、信頼性が低下する傾向にある。

【0035】また、あまり小さいものは誘電体層3の形成が困難であり、誘電体の緻密化が不十分となる傾向にある。

【0036】なお、粒界相の面積比の測定には、走査型電子顕微鏡を用いて写真を撮り、これから求めればよい。

【0037】この粒界相は、通常誘電体材料あるいは内部電極材料を構成する材質の酸化物や、別途添加された材質の酸化物、さらには工程中に不純物として混入する材質の酸化物を成分とし、通常ガラスないしガラス質で形成されている。

【0038】外部電極41、45には、通常 Cu や Cu 合金あるいは Ni や Ni 合金等を用いる。

【0039】なお、 Ag や $Ag-Pd$ 合金等もちろん使用可能である。

【0040】外部電極41、45の厚みは任意であり、目的や用途に応じ適宜決定すればよいが、通常10~50 μm 程度である。

【0041】そして、このような積層型チップコンデンサ1の形状やサイズは、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。例えば直方体状の場合は、通常1.6~3.2mm×0.8~1.6mm×0.6~1.2mm程度である。

【0042】本発明の積層型セラミックチップコンデンサは下記のとおり製造される。

【0043】まず、誘電体層3用ペースト、内部電極21、25用ペーストおよび外部電極41、45用ペーストをそれぞれ製造する。

【0044】誘電体層3用のペーストを製造する際に用いる誘電体の原料粉末としては、通常、前述した誘電体酸化物の組成に応じ、 Ti 、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Zr 、 Mn 、 Y 、 V 、 W 等の単一ないし複合酸化物および焼結助剤としての Al_2O_3 とを用いればよい。

【0045】またこれらは焼成により酸化物になる化合物、例えば炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、有機金属化合物等を用いてもよい。

【0046】さらには、酸化物と、焼成により酸化物になる化合物とを併用してもよい。

【0047】これらの原料粉末は、通常、平均粒子径0.0005~5 μm 程度のものが用いられる。

【0048】このような原料粉末から誘電体材料を得るには例えば下記のようにすればよい。

【0049】まず出発原料を所定の量比に配合し、例えば、ボールミル等により湿式混合する。

【0050】次いで、スプレードライヤー等により乾燥させ、その後仮焼し、上記式の誘電体酸化物を得る。

【0051】なお、仮焼は、通常800~1300℃にて、2~10時間程度、空気中に行う。

【0052】次いで、ジェットミルあるいはボールミル等にて所定粒径となるまで粉碎し、誘電体材料を得る。

【0053】焼結助剤としての Al_2O_3 は、得られた誘電体材料に混合される。この他、 Al_2O_3 を上記出発原料と混合して用いてもよく、出発原料と混合して仮焼し、更に仮焼粉末と混合してもよい。

【0054】誘電体層3用のペーストを調整する際に用いられる結合剤、可塑剤、分散剤、溶剤等の添加剤は種々のものであってよい。また、ガラスフリットを添加してもよい。

【0055】結合剤としては、例えばエチルセルローズ、アビエチン酸レジン、ポリビニール・ブチラルなど、可塑剤としては、例えばアビエチン酸誘導体、ジエチル蓚酸、ポリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、フタル酸エステル、フタル酸ジブチルなど、分散剤としては、例えばグリセリン、オクタデシルアミン、トリクロロ酢酸、オレイン酸、オクタジエン、オレイン酸エチル、モノオレイン酸グリセリン、トリオレイン酸グリセリン、トリスチアリン酸グリセリン、メンセーデン油など、溶剤としては、例えばトルエン、テルピネオール、ブチルカルビトール、メチルエチルケトンなどが挙げられる。

【0056】このペーストを調整する際の誘電体材料の全体に対する割合は50~80重量%程度とし、その他、結合剤は2~5重量%、可塑剤は0.01~5重量%、分散剤は0.01~5重量%、溶剤は20~50重量%程度とする。

【0057】そして、前記誘電体材料とこれらを混合し、例えば3本ロール等で混練してペースト（スラリー）とする。

【0058】内部電極21、25用のペーストを製造する際に用いる導体材料としては、NiやNi合金さらにはこれらの混合物を用いる。

【0059】このような導体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、またこれらの形状のものが混合したものであってもよい。

【0060】また、平均粒子径は0.1~10 μ m、さらには0.1~1 μ m程度のものを用いればよい。

【0061】有機質ビヒクルは、バインダーおよび溶剤を含有するものである。

【0062】バインダーとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ブチラール樹脂等公知のものはいずれも使用可能である。

【0063】バインダー含有量は1~5重量%程度とする。

【0064】溶剤としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等公知のものはいずれも使用可能である。

【0065】溶剤含有量は20~55重量%程度とする。

【0066】この他、総計10重量%程度以下の範囲で、必要に応じ、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等の分散剤や、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルフタリルグリコール酸ブチル等の可塑剤や、デラミ防止、焼結抑制等の目的で、誘電体、絶縁体等の各種セラミック粉体等を添加することもできる。

【0067】また、有機金属レジネートを添加することもある。

【0068】外部電極41、45用のペーストは、上記の導体材料粉末を含有する通常のペーストを用いればよい。

【0069】このようにして得られた内部電極21、25用ペーストと、誘電体3用ペーストは、印刷法、転写法、グリーンシート法等により、それぞれ交互に積層される。

【0070】次に、所定の積層体サイズに切断した後、脱バインダ処理および焼成を行う。そして、誘電体層3を再酸化させるため、熱処理を行う。

【0071】脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、特に下記の条件で行うことが好ましい。

【0072】昇温速度：5~300℃/時間、特に10~50℃/時間

保持温度：200~400℃、特に250~350℃

保持時間：0.5~5時間、特に1~3時間

雰囲気：AIR

【0073】焼成は、酸素分圧10⁻⁷atm以下、特に1

0⁻⁷~10⁻¹³atmにて行うことが好ましい。

【0074】前記範囲を超えると、内部電極21、25が酸化する傾向にあり、またあまり小さすぎると、電極材料が異常焼結を起こし、とぎれてしまう傾向にある。

【0075】そして、そのほかの焼成条件は、下記の条件が好ましい。

【0076】昇温速度：50~500℃/時間、特に200~300℃/時間

保持温度：1200~1400℃、特に1250~1350℃

保持時間：0.5~8時間、特に1~3時間

冷却速度：50~500℃/時間、特に200~300℃/時間

【0077】雰囲気用ガスには、加湿したN₂とH₂の混合ガス等を用いることが好適である。

【0078】熱処理は、保持温度ないし最高温度を1250~1350℃として行うことが好ましい。

【0079】前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。

【0080】熱処理の際の酸素分圧は、10⁻⁸atm以上、より好ましくは10⁻⁴~10⁻⁷atmが好ましい。

【0081】前記範囲未満では、誘電体層3や酸化物層4の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極21、25が酸化する傾向にある。

【0082】そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

【0083】保持時間：0~6時間、

特に2~5時間

冷却速度：50~500℃/時間

特に100~300℃/時間

【0084】雰囲気用ガスには、加湿したN₂ガス等を用いることが好適である。

【0085】なお、N₂ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は0~75℃程度が好ましい。

【0086】また、脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。

【0087】このようにして得られた焼結体には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、外部電極用ペーストを焼きつけて外部電極41、45を形成する。

【0088】そして、必要に応じ、外部電極41、45上のめっき等によりパッド層を形成する。

【0089】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。出発原料として、液相合成に

より生成されたBaTiO₃ およびBaZrO₃ を用いた。なお、BaTiO₃ およびBaZrO₃ の平均粒径は、0.5μm、最大粒径は1.5μmであった。母材組成は下記の式で示されるものとした。

【0090】Ba_{1.005}(Ti_{0.81}Zr_{0.19})O₃
上記の母材の組成に対して、MnCO₃ 0.20重量%、Y₂O₃ 0.30重量%、V₂O₅ 0.04重量%、およびWO₃ 0.05重量%と、Al₂O₃ であ

る添加物（添加物全体の平均粒径1.0μm、最大粒径3.3）を表1に示す変量にて添加して4種の実施例と、2種の比較例を得、これらを各々ボールミルで16時間湿式粉碎し、チタン酸バリウム系の誘電体材料を得た。また、焼結助剤のAl₂O₃ の代わりにSiO₂ を用い、比較例3を得た。

【0091】

【表1】

	Al ₂ O ₃ (wt%)	焼成温度 (°C)	IR寿命 (h)	ε _s (25°C)	強度σ _{b3} (kgf/mm ²)	備考
実施例1	0.05	1260	123.7	9200	10.3	異常粒成長
		1300	102.0	11000	13.8	
		1340	88.9	12500	15.7	
実施例2	0.10	1260	114.8	10200	12.8	
		1300	95.0	12700	14.2	
		1340	54.6	14300	15.0	
実施例3	0.20	1260	88.8	9100	13.5	
		1300	77.3	11600	13.2	
		1340	33.0	14400	13.8	
実施例4	0.40	1260	62.3	7200	13.2	
		1300	27.8	10100	11.6	
		1340	9.1	16000	12.7	
比較例1	0	1260	77.6	5000	6.9	
		1300	170.0	9700	12.8	
		1340	137.0	11800	13.3	
比較例2	0.80	1260	0.2	3100	11.3	
		1300	0.1	6700	7.3	
		1340	0	20900	8.5	
比較例3	SiO ₂ (0.1wt%)	1260	26.7	9900	10.5	
		1300	21.8	11400	11.7	
		1340	12.7	12800	12.8	

【0092】これらの誘電体材料の各々を用いて、下記に示される配合比にて、アルミナ製ボールを用いてボールミル混合し、スラリー化して誘電体層用ペーストとした。

【0093】

誘電体材料 : 100重量部
アクリル系樹脂 : 5.0重量部
フタル酸ベンジルブチル : 2.5重量部
ミネラルスピリット : 6.5重量部
アセトン : 4.0重量部

トリクロロエタン : 20.5重量部
塩化メチレン : 41.5重量部

【0094】次に下記に示される配合比にて、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。

【0095】

Ni : 44.6重量部
テルピネオール : 52重量部
エチルセルローズ : 3重量部
ベンゾトリアゾール : 0.4重量部

【0096】これらのペーストを用い、以下のようにして図1に示される積層型セラミックチップコンデンサ1を製造した。

【0097】まず、誘電体層用ペーストを用いてキャリアフィルム上に20 μ m厚のシートをひき、この上に内部電極用ペーストを用いて、電極を印刷した。この後、キャリアフィルムから上記のシートを剥離し、複数枚積層し、加圧接着した。

【0098】なお、誘電体層3の積層数は4層である。

【0099】次いで所定サイズに切断した後、脱バインダ処理、焼成および熱処理を連続して下記の条件にて行った。

【0100】脱バインダ処理

昇温速度：20 $^{\circ}$ C/時間

保持温度：300 $^{\circ}$ C

保持時間：2時間

雰囲気用ガス：air

【0101】焼成

昇温速度：200 $^{\circ}$ C/時間

保持温度：表1に示す温度に設定した

保持時間：2時間

冷却速度：300 $^{\circ}$ C/時間

雰囲気用ガス：加湿したN₂とH₂の混合ガス

酸素分圧：10⁻⁸atm

【0102】熱処理

保持温度：1000 $^{\circ}$ C

保持時間：3時間

冷却速度：300 $^{\circ}$ C/時間

雰囲気用ガス：加湿したN₂ガス

酸素分圧：10⁻⁷atm

【0103】なお、それぞれの雰囲気用ガスの加湿には、ウェッターを用い、水温5~75 $^{\circ}$ Cにて行った。

【0104】得られた焼結体の端面をサンドブラストにて研磨した後、In-Ga合金を塗布して、試験用電極を形成した。

【0105】このようにして製造した積層型セラミックチップコンデンサ1のサイズは、3.2mm \times 1.6mm \times 0.6mmであり、誘電体層3の厚みは15 μ m、内部電

極21、25の厚みは2.5 μ mである。

【0106】次にこれらのコンデンサに対し、温度200 $^{\circ}$ C、電圧DC150Vにての加速寿命試験（IR寿命-h）、 ϵ_s （25 $^{\circ}$ C）、機械的強度 σ_{b3} （kgf/mm²）を求めたところ、下記の表1に示す結果を得た。なお、機械的強度は、3点曲げ強さ試験方法（JIS R1601）により評価した。

【0107】

【表1】

【0108】表1から分かるように、本発明の積層型セラミックチップコンデンサは、焼結助剤としてAl₂O₃を用いたことにより、1260 $^{\circ}$ Cという低温で焼成しても、上記機械的強度 σ_{b3} が10.3kgf/mm²以上となった。焼結助剤を添加していない場合の機械的強度 σ_{b3} が6.9kgf/mm²であることから、低温での焼結性が向上していることが分かる。また、IR寿命に関しても、焼結助剤を0.1重量%添加した場合について比較してみると、Al₂O₃を用いると、最低でも54.6時間であるのに対し、SiO₂を用いると、最高でも26.7時間であった。これらのことより、焼結助剤としてAl₂O₃を添加することにより、IR寿命を低下させることなしに、低温での焼成が可能となったことが分かる。

【0109】なお、焼結助剤としてAl₂O₃を添加する場合には、その添加量を特に0.1重量%以下とすると、IR寿命の向上の傾向が得られることが上記表1から分かる。

【0110】更に、Al₂O₃を0.10重量%と固定量とし、他の副成分たるMn、Y、V、W等を図2に示したように変量とし、焼成における保持温度を1300 $^{\circ}$ C、保持時間を2時間とした以外は上記と同様にして、積層型セラミックチップコンデンサの実施例5乃至16、および比較例4乃至11を作成し、温度200 $^{\circ}$ C、電圧DC150Vにての加速寿命試験（IR寿命-h）、 ϵ_s （25 $^{\circ}$ C）、機械的強度 σ_{b3} （kgf/mm²）を求めたところ、下記の表2に示す結果を得た。

【0111】

【表2】

	MnO (wt%)	Y ₂ O ₃ (wt%)	V ₂ O ₅ (wt%)	WO ₃ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	その他 (wt%)	IR寿命 (h)	ε _s (25℃)	強度σ _{b3} (kgf/mm ²)
実施例5	0.2	0.1	0.04	0.05	0.10		56.6	15300	15.4
実施例6	0.2	0.2	0.04	0.05	0.10		78.6	14200	14.7
実施例7	0.2	0.3	0.04	0.05	0.10		95.0	12700	14.2
実施例8	0.2	0.4	0.04	0.05	0.10		86.6	10150	13.2
実施例9	0.1	0.3	0.04	0.05	0.10		87.3	12900	13.5
実施例10	0.3	0.3	0.04	0.05	0.10		102.1	11800	14.9
実施例11	0.2	0.3	0.04	0.05	0.10	MoO ₃ 0.05	74.7	13800	13.8
実施例12	0.2	0.3	0.01	0.05	0.10		57.9	13500	14.3
実施例13	0.2	0.3	0.1	0.05	0.10		97.5	10800	13.4
実施例14	0.2	0.3	0.2	0.05	0.10		54.7	8700	12.9
実施例15	0.2	0.3	0.04	0.01	0.10		66.9	12500	14.0
実施例16	0.2	0.3	0.04	0.1	0.10		90.4	11900	14.3
比較例4	0.2	0	0	0	0.10		0.04	18300	15.5
比較例5	0.2	0.3	0	0	0.10		15.2	15000	14.5
比較例6	0.2	0	0.04	0.05	0.10		0.26	16900	15.3
比較例7	0	0.3	0.04	0.05	0.10		0.01	3500	7.1
比較例8	1.0	0.3	0.04	0.05	0.10		20.8	6700	11.2
比較例9	0.2	0.3	0.75	0.05	0.10		10.0	5300	12.1
比較例10	0.2	0.8	0.04	0.05	0.10		13.3	6400	11.6
比較例11	0.2	1.0	1.0	1.0	0.10		4.1	4300	10.5

【0112】上記表2から分かるように、実施例においては、IR寿命が最低でも54.7時間であったものが、比較例では、最高でも20.8時間と短く、本発明の効果が確認される。なお、各実施例サンプルの誘電体層を研磨面の微細構造を透過型走査型電子顕微鏡で分析したところ、誘電体層はグレインと粒界相で構成され、いずれも誘電体層の断面での粒界相の面積比が2%以下であった。また、上記粒界相は、Mn、Y、VおよびWの酸化物を含有していた。

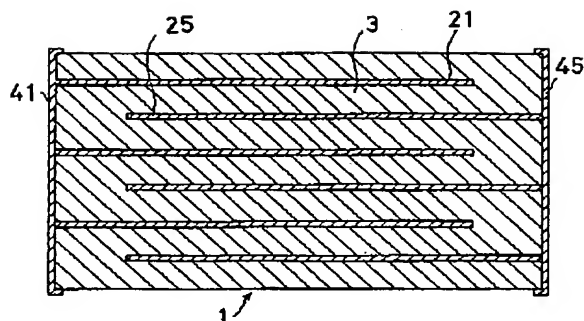
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層型セラミックチップコンデンサの1例が示される断面図である。

【符号の説明】

- 1 積層型セラミックチップコンデンサ
- 21、25 内部電極
- 3 誘電体層
- 41、45 外部電極

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成6年5月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】熱処理は、保持温度ないし最高温度を800～1200℃、より好ましくは900～1100℃として行うことが好ましい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H01B 3/12

識別記号

326

庁内整理番号

9059-5G

FI

技術表示箇所

(72) 発明者 野村 武史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ーディーケイ株式会社内